

Veleučilište u Karlovcu  
Odjel Sigurnosti i zaštite  
Stručni studij sigurnosti i zaštite

Laura Mrkonja

# **USPOREDBA FIZIKALNO – KEMIJSKIH, NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESA I BIOLOŠKIH TEHNIKA ZA OBRADU TEKSTILNIH OTPADNIH VODA**

ZAVRŠNI RAD

Karlovac, 2017. godina



Karlovac University of Applied Sciences

Safety and Protection Department

Professional undergraduate study of Safety and Protection

Laura Mrkonja

**COMPARISON OF PHYSICO-CHEMICAL,  
ADVANCED OXIDATION AND  
BIOLOGICAL TECHNIQUES FOR THE  
TEXTILE WASTEWATER TREATMENT**

Final paper

Karlovac, 2017. godina



Veleučilište u Karlovcu  
Odjel Sigurnosti i zaštite  
Stručni studij sigurnosti i zaštite

Laura Mrkonja

**USPOREDBA FIZIKALNO – KEMIJSKIH,  
NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESA  
I BIOLOŠKIH TEHNIKA ZA OBRADU  
TEKSTILNIH OTPADNIH VODA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor:  
dr. sc. Igor Peternel

Karlovac, 2017. godina



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
KARLOVAC UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES  
Trg J.J.Strossmayera 9  
HR-47000, Karlovac, Croatia  
Tel. +385 - (0)47 - 843 - 510  
Fax. +385 - (0)47 - 843 - 579



## VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

Stručni / specijalistički studij: \_\_\_\_\_ Sigurnost i zaštita  
(označiti)

Usmjerenje: \_\_\_\_\_ Zaštita na radu \_\_\_\_\_ Karlovac, \_\_\_\_\_ srpanj, 2017.

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Student: \_\_\_\_\_ Laura Mrkonja

Matični broj: \_\_\_\_\_ 0415613063

Naslov: \_\_\_\_\_ Usporedba fizikalno-kemijskih, naprednih oksidacijskih procesa  
\_\_\_\_\_ i bioloških tehnika za obradu tekstilnih otpadnih voda

Opis zadatka:

- Izvor problema - Uvod
- Problem i cilj istraživanja
- Fizikalno pročišćavanje
- Fizikalno-kemijsko pročišćavanje
- Biološko pročišćavanje
- Kombinirane metode obrade otpadnih voda
- Otpadne vode tekstilne industrije
- Pročišćavanje otpadnih voda bojadisaona
- Zaključna razmatranja

Zadatak zadan:  
obrane:

Rok predaje rada:

Predviđeni datum

02 /2017

07/2017

07/2017

Mentor:

Predsjednik Ispitnog  
povjerenstva:

dr.sc. Igor Peternel

prof.dr.sc. Zvonimir Matusinović

## PREDGOVOR

„Premda me stajalo nešto truda dok sam napisao ovu knjigu, ipak sam se najviše namučio pišući predgovor što ga evo čitaš. Mnogo sam se puta laćao pera da ga napišem, i opet ostavljao pero, jer nisam znao što bih napisao.“<sup>1</sup>

Zahvaljujem se svom profesoru i mentoru dr.sc. Igoru Peternelu na strpljenju, pomoći i vodstvu pri izradi ovog završnog rada.

Najveću zaslugu pripisujem svojoj mami Štefici koja je uvijek vjerovala u mene i moj uspjeh, kojoj i posvećujem ovaj rad.

Hvala!

---

<sup>1</sup> Miquel de Cervantes, Don Kihot

## SAŽETAK

U radu su opisani fizikalni, kemijski, fizikalno-kemijski i biološki postupci pročišćavanja otpadnih voda, napredni oksidacijski procesi, istaknute su prednosti i nedostaci pojedinih metoda u ovisnosti o primjeni odnosno onečišćenju otpadnih voda. Najbolji učinci pročišćavanja postižu se kombiniranjem metoda. Osim toga, kombiniranjem metoda može se utjecati na definiranu kvalitetu vode s ciljem ispuštanja ili ponovnog korištenja u tehnološkim procesima.

Ključne riječi: otpadne vode, pročišćavanje otpadnih voda, analiza zagađenja vode, napredni oksidacijski procesi, tekstilna industrija

## SUMMARY

The paper describes the physical, chemical, physico-chemical and biological methods of waste water purifying, advanced oxidation, underlining the advantages and disadvantages of different methods depending on the application or the pollution of wastewater. The best effects are achieved by combining purification methods. In addition the combination of methods may be defined to affect the quality of water in order to discharge or reuse of the technological processes. Emphasis is given to the biological wastewater treatment process using the Constructed Wetland system that is increasingly used in Croatia. The above problems purification and analysis of wastewater is shown in the example waste water of textile industry, which is among the largest consumers and polluters of water.

Key words: wastewater, wastewater treatment, water pollution analysis, advanced oxidation, textile industry



# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
1.1 Problem i cilj istraživanja .....	2
2. METODE PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA .....	4
2.1 Mehanička (primarna) metoda .....	5
2.2 Biološka (sekundarna) metoda .....	7
2.3 Tercijarna (fizikalno-kemijska) metoda .....	10
2.4 Kombinacija fizikalno- -kemijskih i bioloških postupaka obrade .....	13
2.4.1. Pročišćavanje otpadnih voda membranskim bioreaktorom .....	14
2.4.2. Reverzna osmoza (RO) kao univerzalna tehnika za separaciju .....	16
3. OTPADNE VODE TEKSTILNE INDUSTRIJE .....	17
3.1. Analiza vode .....	19
4. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA BOJADISAONA .....	20
4.1 Pročišćavanje otpadnih voda Fenton reagensom .....	23
4.2 Pročišćavanje otpadnih voda koagulacijom i flokulacijom .....	23
4.3 Pročišćavanje otpadnih voda aktivnim ugljenom .....	25
4.4. Pročišćavanje otpadnih voda biološkim Wetland sustavom .....	27
5. ZAKLJUČAK .....	30
6. LITERATURA .....	V
7. PRILOZI .....	VI
7.1 Popis simbola .....	VI
7.2 Popis slika .....	VII
7. 3 Popis tablica .....	VII



## 1. UVOD

Tijekom 20. stoljeća došlo je do razvoja globalne svijesti o međusobnoj ovisnosti zaštite okoliša i razvoja društva što je rezultiralo intenzivnim razvojem ekologije kao znanosti i ostvarenjem programa održivog razvoja. Obzirom na opravdani strah za očuvanje izvora čiste vode, bitan element programa održivog razvoja je zaštita vode u svim fazama kružnog toka u prirodi. Pri tome je poseban naglasak dan na industriju i potrebu recikliranja vode tj. realizaciju kružnog toka vode unutar tvornice s ciljem smanjenja potrošnje i onečišćenja vode.

Svakom upotrebom vode iz brojnih vodoopskrbnih sustava za različite namjene dolazi do promjene njezinih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava te nastaju otpadne vode bilo industrijske, kućanske, poljoprivredne ili oborinske. Takve vode potrebno je na prikladan način pročistiti i odvesti u prijemnik bez štetnih posljedica za okoliš. Stoga su razvijene mnoge metode obrade otpadnih voda. Zbrinjavanje takvih voda vrlo je specifično i složeno te redovito zahtijeva kombinaciju različitih postupaka obrade kako bi se ove vode učinile neškodljive te zadovoljili propisani zakonski kriteriji za ispust u okoliš.

Intenzivan industrijski razvoj popraćen je sve većom kompleksnošću sastava otpadnih voda, što u smislu učinkovite zaštite okoliša i održivog razvoja nalaže potrebu pospješivanja kvalitete postojećih te uvođenjem novih postupaka obrade otpadnih voda, kao iznimno važnog čimbenika u interakciji čovjeka i okoliša [3].

## 1.1 Problem i cilj istraživanja

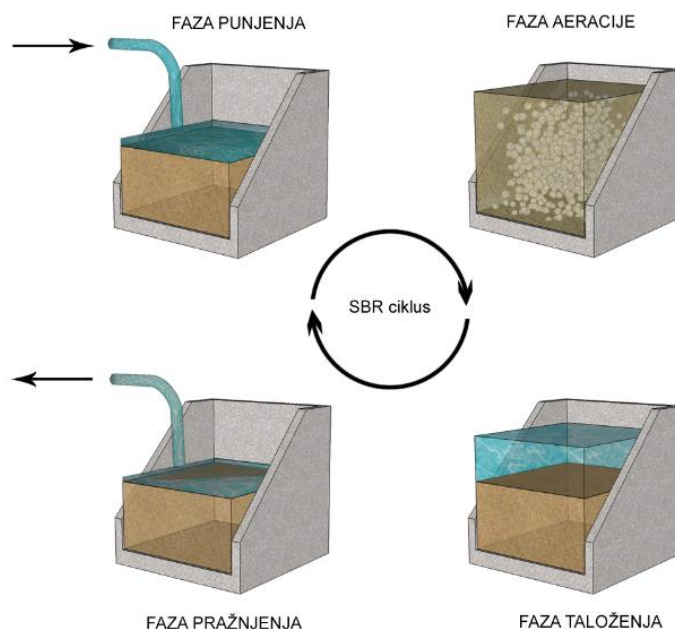
Zagađivači u neobrađenoj otpadnoj vodi moraju se ukloniti radi sigurnog odlaganja u svježe vodene sustave. Nekontrolirano pražnjenje industrijskih i gradskih otpadnih voda imalo je značajno negativan utjecaj na kvalitetu vode potoka i rijeka. Tekstilna industrija utječe na okoliš na dva načina; zbog velike potrošnje vode i zbog složenosti kemikalija koje se koriste u različitim proizvodnim procesima. Tekstilna otpadna voda može uzrokovati ozbiljnu opasnu kontaminaciju vodenih izvora. Štoviše, povećanje stanovništva s odgovarajućom povećanom potražnjom vode izaziva potrebu za ponovnom obradom upotrebljenih otpadnih voda u poljoprivredi i industriji. Jedan od važnih tekstilnih procesa je bojanje odjeće organskim bojama koje povećavaju kemijsku potražnju kisika (COD) vode. Ove boje predstavljaju estetski problem u javnom mnijenju i ograničavaju ponovnu uporabu nizvodnih otpadnih voda, zbog slabe biorazgradljivosti mnogih kemikalija i boja koje se koriste u različitim tekstilnim procesima, samo biološka obrada nije vrlo dobar izbor. Također, konvencionalna biološka obrada ima određene nedostatke kao što je proizvodnja mulja, visoka potražnja za energijom i česte potrebe održavanja. Međutim, navodi se dodavanje raznih adsorbenata i kemikalija izravno u sustave aktivnog mulja, kako bi se stvorio hibridni sustav, za poboljšanje učinkovitosti uklanjanja boje. Ti sustavi mogu biti dobar izbor za obradu tekstilnih otpadnih voda, ali onečišćenje aktiviranog ugljika u otpadnim vodama, gubitak aktivnog ugljena s pražnjenim muljem i povećanje sedimentacijskog vremena neki su od ozbiljnih zabrinutosti povezanih s hibridnim sustavima.

Postupci fizikalno-kemijske obrade takve koagulacije-flokulacije, napredne oksidacije i elektrokemijskih tehnika su djelotvorne, brze i kompaktne, ali se općenito ne koriste zbog povezanih visokih kemijskih i operativnih troškova, kao i stvaranja kompleksnog mulja. U usporedbi sa aluminijskim solima; željezne soli koaguliraju se u širem pH području i oblikuju teže flokule s relativno manje opasnosti u slučaju predoziranja s koagulantom. Uporaba Fentonova reagensa za obradu tekstilnih otpadnih voda jedan je od najnaprednijih oksidacijskih procesa.

Visoke učinkovitosti uklanjanja Fentona uzrokovane su stvaranjem jakog hidroksilnog radikala ( $\text{OH}^*$ ) i oksidacijom  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$  formiranjem željeznih hidrokompleksa; koji istovremeno djeluje kao koagulant i oksidant.  $\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$  ima prosječno snažan oksidacijski potencijal od + 2,73 V, ali ostavlja žućkastu boju u obrađenoj otpadnoj vodi, adsorpcija proizvodi visoku kvalitetu vode proizvoda adsorpcijom kationskih, mordantnih i kiselih boja iz tekstilnih otpadnih voda. Međutim, aktivni ugljen je skup i mora biti reaktivan; inače se treba uzeti u obzir i odlaganje koncentrata.

Štoviše, granulirani aktivni ugljen (GAC) može zadržati svoj kapacitet adsorpcije samo kratko vrijeme nakon što se raspoloživa adsorpcijska mjesta iscrpe adsorbiranim zagađivačima [1].

Prednost sekvencionalnog šaržnog reaktora (SBR) je dizajn jednog spremnika i fleksibilnost koja im omogućuje da zadovolje različite ciljeve obrade. SBR ima pet glavnih koraka: punjenja, reagiranja, taloženja, dekantiranja i pražnjenja. SBR-ovi se mogu dizajnirati i raditi kako bi se postiglo povećano uklanjanje dušika, fosfora i amonijaka uz uklanjanje ukupnih suspendiranih čestica (TSS) i kemijske potražnje kisika (COD) [4].



Slika 1. Ciklus obrade sekvencionalnog šaržnog reaktora [2]

## 2. METODE PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Danas se primjenjuje veliki broj fizikalnih, kemijskih, fizikalno-kemijskih i bioloških metoda za pročišćavanje otpadnih voda (tab. 1). Njihov izbor i učinkovitost ovisi o vrsti onečišćenja, ali je ekonomska opravdanost najčešće kritičan faktor u primjeni pojedine metode. U Hrvatskoj se pročišćava manje od ¼ ukupne količine otpadnih voda, a da bi se sačuvao ekosustav i rijeke od degradacije, trebalo bi postići stupanj pročišćavanja od najmanje 80%. Nestašica vode ili njena zagađenost uzrok je mnogim bolestima (oko 80% svih bolesti u nerazvijenim zemljama). Hrvatska, u odnosu na zapadnoeuropske zemlje, još uvijek obiluje kvalitetnom vodom koja se mora sačuvati od onečišćenja jer je uvjet opstanka budućih generacija [3].

Tablica 1. Metode pročišćavanja otpadnih voda [3]

<b>Fizikalne metode</b>	<b>Kemijske metode</b>	<b>Fizikalno-kemijske metode</b>	<b>Biološke metode</b>
Taloženje	Neutralizacija	Koagulacija / flokulacija	Aerobna razgradnja
Filtracija	Ionska izmjena	Aeracija	Razgradnja pomoću aktivnog mulja
Termička obrada	Oksidacija	Filtracija aktivnim ugljenom	Anaerobna razgradnja
Adsorpcija	Redukcija	Obrada pjenom	Razgradnja s pomoću gljivica
Smrzavanje	Katalitička razgradnja	Ekstrakcija	
		Spaljivanje	
		Osmoza	
		Elektroliza	

## 2.1 Mehanička (primarna) metoda

- otklanjanje komadnih, krutih, netopivih tvari, što treba spriječiti oštećenja i začepljenja sustava;
- HVATAČI MEHANIČKIH NEČISTOĆA: rešetke, mreže

Primarna sedimentacija - otklanjanje taložnih i plutajućih tvari uz dodavanje kemikalija (koagulanata, flokulanata);

Koagulacija se provodi radi izdvajanja iz vode sitno dispergiranih tvari (suspenzija) i koloignih tvari iz otopine. Obrada vode s reagensima koji dovode do povećanja čestica s ciljem povećanja brzine taloženja. Faktori koji utječu na koagulaciju: temperatura, pH otopine, intenzitet miješanja, sastav soli u vodi.

Flokulacija - Provodi se radi ubrzavanja procesa koagulacije, dodavanjem vodi flokulanata

Flokulanti su tvari koje s vodom stvaraju disperzne sustave.

- narušavaju "zaštitna" svojstva nekih koloida
- adsorbiraju se na čestice koagulantata, pretvarajući ih u krupne i čvrste agregate
- vrijeme izbistrivanja vode se znatno smanjuje

Flokule (agregati) imaju veliku površinu i mogu na sebe adsorbirati i druge tvari iz vode i mikrobiološka zagađenja (učinak dezinfekcije) [6].

### "Screening" stanica

Neprerađena otpadna voda ima visok sadržaj velikih materijala, kao što su toaletni papir, tekstil, salвете, kao i plastične vrećice, komadići drva. Takvi materijali moraju biti uklonjeni kao prvi dio procesa obrade, kako bi se spriječilo

začepljenje i mogući kvar mehaničke opreme na postrojenju za obradu otpadnih voda. "Screening" stanica je, dakle, prvi korak u mehaničkoj obradi otpadne vode.

### **Odstranjivanje pijeska, šljunka i masti**

Jednom kad se otpadna voda prosija za uklanjanje velikih materijala, sljedeći korak mehaničke obrade je uklanjanje šljunka i masti. Uklanjanje istih prije početka biološke obrade otpadne vode je bitno za osiguranje nesmetanog rada postrojenja za obradu otpadnih voda.

Uobičajeno rješenje je prozračena komora pijeska i masti, gdje aeracija kontinuirano djeluje kako bi održala organske tvari u suspenziji dok se pijesak i mast uklanjaju kroz sedimentaciju i flotaciju. Ako pijesak i šljunak nisu uklonjeni i nastave do primarnog klarifikatora ili čak dalje u postrojenje, može dovesti do značajnog porasta začepljenja i trošenja opreme.

### **Spremnik izjednačavanja**

Spremnik izjednačavanja je mjesto gdje se višak otpadne vode može pohraniti za vrijeme jake kiše. Spremnici izjednačavanja mogu biti učinkovit način optimizacije troškova postrojenja za obradu otpadnih voda, jer omogućuju izgradnju manjih spremnika za obradu i osigurava se stalno hidraulično opterećenje u postrojenju.

### **Primarna klarifikacija**

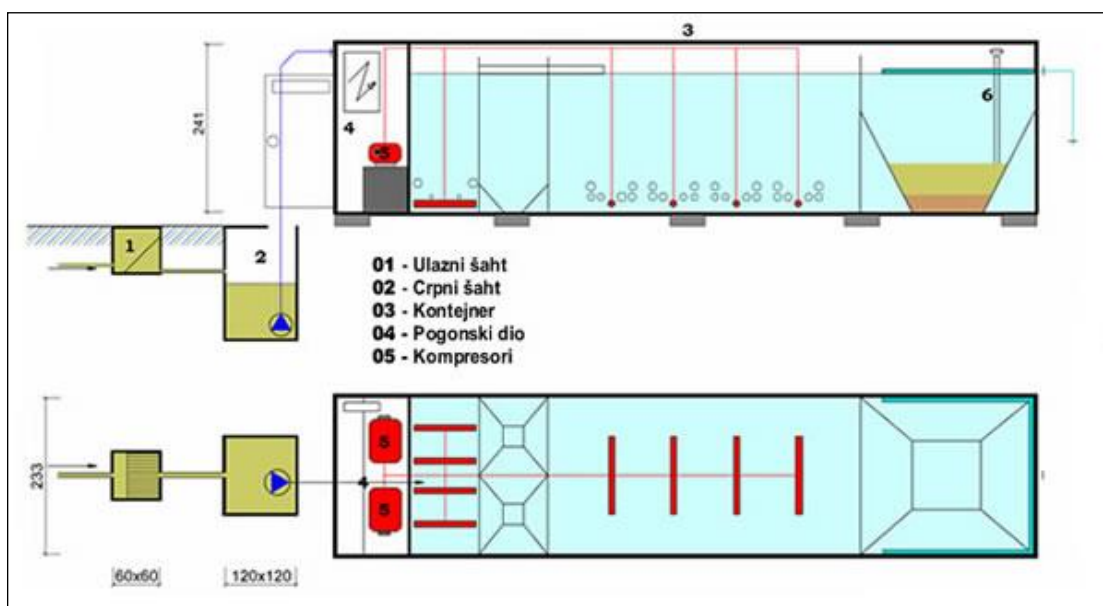
Nakon mehaničke obrade, svrha primarne klarifikacije je smanjenje organskog opterećenja prije biološke obrade. Jednostavno ostavljajući čestice da se stalože pomoću gravitacije, značajan dio organskih nečistoća u otpadnim vodama može se ukloniti, a to je ekonomičan način smanjivanja veličine i troška biološke obrade.

Važno je stvoriti optimalne uvjete za smirivanje pod primarnom klarifikacijom, stoga su uvjeti protoka i brzine vode dizajnirani da favoriziraju taloženje. Staložena tvar koja proizlazi iz primarne klarifikacije naziva se primarni mulj, koji se potom diže od primarnih klarifikatora na obradu mulja [4].



## 2.2 Biološka (sekundarna) metoda

Fizikalnim pročišćavanjem uklanja se manji dio onečišćenja (krupni otpad, brzo taložive krutine, ulja, masti), dok veći dio onečišćenja ostaje u otpadnim vodama (organske i anorganske krutine u otopljenom ili koloidnom stanju, hranjive soli, pesticidi, deterdženti, otrovne i radioaktivne tvari) koje se onda uklanjaju biološkim ili fizikalno-kemijskim pročišćavanjem. Biološko pročišćavanje uvijek je sekundarna obrada, dakle uvijek joj prethodi mehanička i eventualno kemijska obrada. U suštini, biološka obrada je oponašanje procesa samo pročišćavanja koji savršeno funkcioniraju u prirodi. Obuhvaća razgradnju organskih otpadnih tvari pomoću mikroorganizama i njihovo prevođenje u biomasu ili plinove. Prednost biološke obrade je u dobrom razgrađivanju nečistoća (98 % pročišćavanje za razliku od konvencionalnih 75 %), te u izbjegavanju rada s kemijskim tvarima koje izazivaju neželjene efekte ili su opasne za zbrinjavanje i odlaganje [5].



Slika 2. Uređaj za biološko pročišćavanje otpadnih voda [3]

Kod biološke obrade nema značajnog nakupljanja štetnih iona i spojeva u otpadnoj vodi. Nedostatak ove metode su veliki zahtjevi za prostorom, potrebna velika postrojenja male mobilnosti kojima je teško rukovati. Mikroorganizmi mogu razgraditi gotovo sve organske tvari koje im služe kao hrana za rast i razmnožavanje. Za život zahtijevaju određene uvjete kao što su temperatura, pH, hranjive tvari: dušik, fosfor, spojevi s ugljikom te kisik.

Svrstavaju se u tri skupine:

- aerobne - trebaju kisik za život i razvoj,
- anaerobne - žive bez prisustva kisika,
- fakultativne mogu živjeti u različitim uvjetima, s kisikom ili bez kisika. Da se ubrza proces razgradnje organskih tvari, potrebno je osigurati optimalne uvjete za život bakterija, posebno prisutnost dušika i fosfora

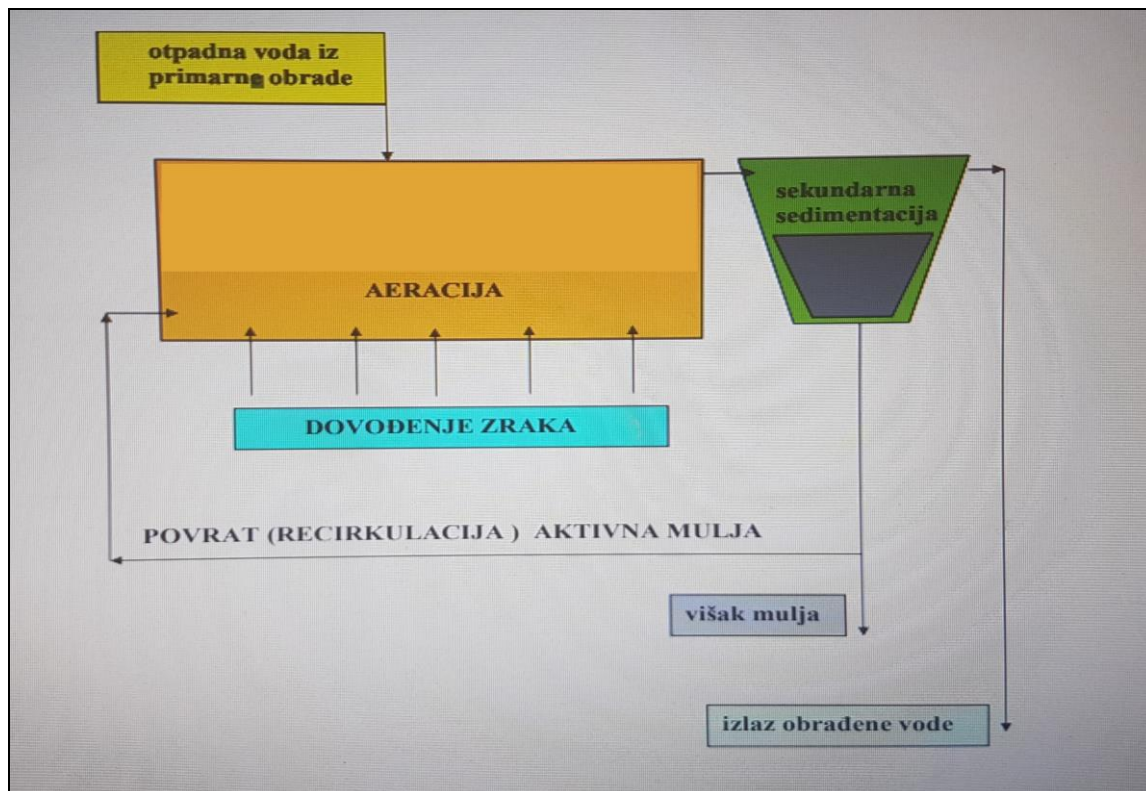
Aerobna razgradnja je biokemijski proces u kojem se molekularni kisik iskorištava kao oksidans u redoks reakciji i pojavljuje se i reduciranom obliku u molekuli vode (krajnjem produktu metabolizma). U aerobnim procesima odvija se razgradnja organskih tvari pomoću aktivnog mulja uz prisutnost kisika. Populacija odabranih mikroorganizama miješa se vodom u suspenziju u aerobnim uvjetima (upuhivanjem zraka u vodu pomoću aeratora ili jako miješanje vode i zraka - bioaeracijski proces). Bakterije razgrađuju organske spojeve, a zatim se odvođe u taložnik, gdje se istaloži čvrsta faza koja se zatim uklanja. Dio istaloženog mulja se baca kao otpad, a drugi se vraća u proces, kako bi se zadržala potrebna koncentracija aerobnih mikroorganizama. Produkti oksidacije su:  $\text{CO}_2$ , nitrati, sulfati i fosfati. Ovim postupkom se uklanjaju biorazgradljivi spojevi, ali i čvrste suspendirane čestice koje se apsorbiraju unutar flokula aktivnog mulja. U aerobne procese ubraja se i nitrifikacija - proces oksidacije amonijaka do nitrata, koji se odvija u dva stupnja. Prvi stupanj je oksidacija amonijaka do nitrita uz oslobađanje energije, a drugi stupanj oksidacija nitrita do nitrata. Aerobni procesi ovise o ulaznoj koncentraciji otpadnih tvari, koncentraciji mikroorgaizama, vremenu kontakta supstrata s

mikroorganizmima i količini raspoloživog kisika. Proces se odvija tako što otpadna voda ulazi u biološki reaktor u kojemu su raspršeni mikroorganizmi, zatim se aeracijom dovodi zrak uz miješanje, čime se sprečava taloženje i postiže bolji kontakt između mikroorganizama i otpadne vode. Obrađena otpadna voda odvodi se u naknadni taložnik u kojem se taloži aktivni mulj, te se dio aktivnog mulja vraća nazad u reaktor, a višak mulja se izdvaja i odvodi na daljnju obradu [3].

Anaerobna razgradnja je biokemijski proces nema molekularnog kisika, već se u ulozi oksidansa iskorištavaju izvori anorganskih iona, kao što su nitriti, sulfidi ili karbonati koji se zatim reduciraju do odgovarajućih spojeva. Anaerobna razgradnja organskih otpadnih tvari u vodi odvija se u tri stupnja: hidroliza, kiselinska i metanska fermentacija. Hidrolitičke bakterije razgrađuju nerazgrađene organske tvari (ugljikohidrate, masti, bjelancevine), a acetogene i acidogene bakterije pomažu u pretvorbi razgrađenih organskih tvari u alkohole, aldehide,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i sl. Metanogene bakterije kao obvezni anaerobi koriste produkte iz kiselinskog vrenja i prevode ih u bioplin metan koji se može koristiti kao energent. Kod pomanjkanja kisika a u prisutnosti razgradljivog ugljika, nitrat preuzima ulogu kisika kao oksidacijskog sredstva. Pri takvoj razgradnji biokemijskom reakcijom nastaje metan i mineralizirana otpadna tvar amonijak i sumporovodik. Denitrifikacijske bakterije razgrađuju nitrat do elementarnog dušika. Oba postupka razgradnje pospješuju enzimi koje izlučuju mikroorganizmi. Enzimi su biološki katalizatori koji se transformiraju i regeneriraju u procesu biološke razgradnje, a ovisno o količini kisika dovode do različitih produkata razgradnje [5].

Nakon biološke obrade, obrađena voda se mora odvojiti od aktiviranog mulja, što se obavlja u sekundarnim klarifikatorima. Aktivirani mulj je malo teži od vode i odvajanje se postiže ostavljajući flokule mulja da se stalože pomoću gravitacije, što je potpomognuto konstrukcijom klarifikatora kako bi se osigurale niske turbulencije i brzine. Većina staloženog mulja se zatim vraća u spremnik procesa da se koristi još jednom, a iznos jednak dnevnoj proizvodnji se diže na

obradu mulja. Recirkulacija mulja osigurava da se postigne određena dob mulja što predstavlja njegovu sposobnost učinkovitog čišćenja otpadnih voda [6].



Slika 3. Shema procesa biološke obrade s aktivnim muljem [6]

### 2.3 Tercijarna (fizikalno-kemijska) metoda

Tercijarna metoda obrade uključuje različite procese obrade koji se izvode nakon sekundarne obrade da bi se ispunili specifični zahtjevi kvalitete izlazne vode (effluenta), ovisno o propisima odnosno o recipijentu u kojega se ispuštaju obrađene otpadne vode.

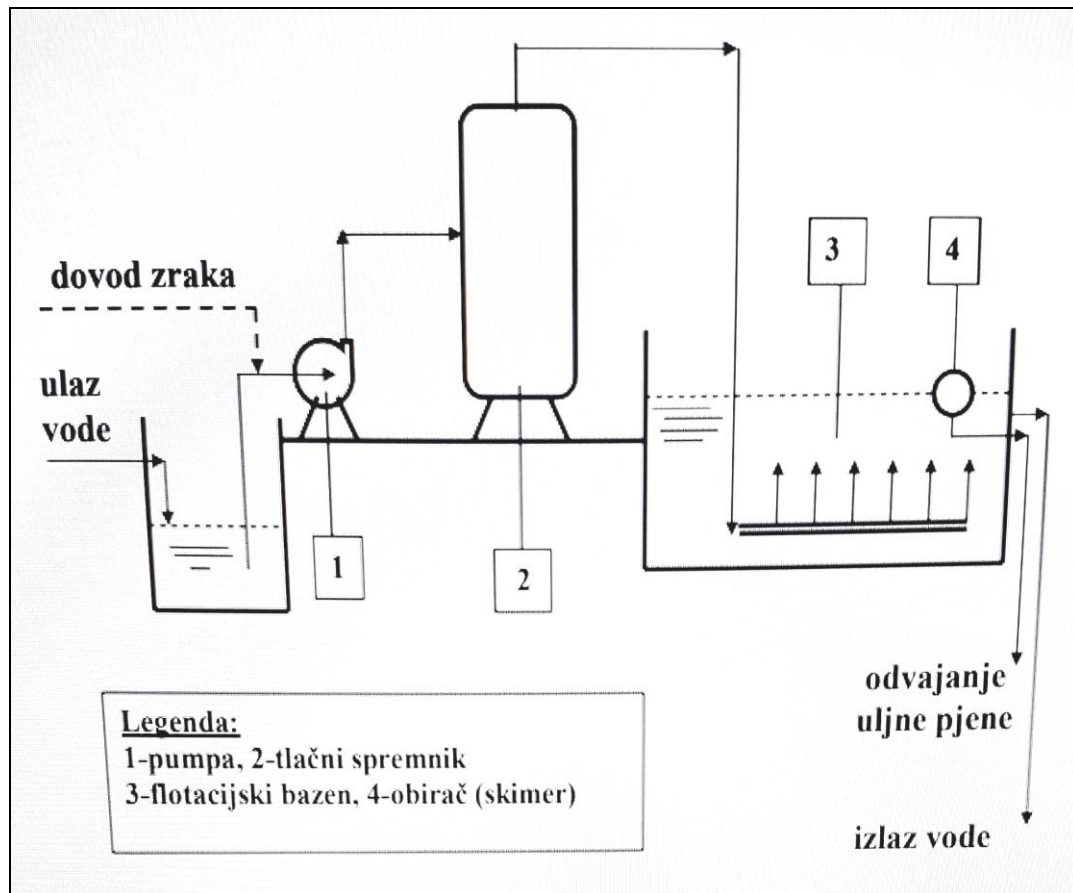
U procesu neutralizacije doziranjem raznih kemikalija razgrađuje se ili ubrzava taloženje nepoželjnih tvari iz voda. Pri procesu neutralizacije potrebno je voditi računa o tome da nastaju i određeni produkti neutralizacije, što se može očitovati u povećanju sadržaja soli u vodama ili pak nastajanju veće količine teško topljivih taloga, koje je također potrebno zbrinuti na kraju procesa. Taloženjem se odvajaju suspendirane tvari iz vode, u gravitacijskim taložnicima.

Vrlo često je potrebno utjecati na elektrokinetička svojstva koloidno suspendiranih tvari (koagulacija) radi ubrzanja taloženja. Talože se samo tvari teže od vode te one koje imaju dovoljno veliku dimenziju kako bi se pod utjecajem gravitacije sedimentirale na dno taložnika.

Koagulacija je fizikalno-kemijski proces prevođenja jednofaznog sustava (npr. otpadne vode) u pravi dvofazni sustav, destabilizacijom koloidnih čestica kemijskim sredstvima, izbijanjem površinskog naboja. Uglavnom se koriste anorganski koagulant na bazi željeza ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) i aluminija ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Poznati su i aluminijevi polimeri – tzv. polialuminijevi kloridi (PAC).

Flokulacija je proces oblikovanja velikih flokula od sitnih, destabiliziranih koloidnih čestica, stvaranjem povećanog gradijenta brzine u masi vode. Osnovna primjena ovih procesa je u svrhu bistrenja otpadnih voda, uklanjanje algi iz efluenta oksidacijskih laguna, te u biološkoj obradi otpadnih voda (flokulacija mikroorganizama). Koagulacija i flokulacija su dva međusobno ovisna procesa. Odvajanje suspendiranih tvari (čvrstih i kapljevutih) podizanjem uz pomoć finih mjehurića na površinu naziva se flotacija (metoda otplinjavanja). Ovaj postupak separacije suspendiranih tvari je pogodan za tvari manje gustoće od gustoće vode, ali se flotacijom mogu odvojiti i tvari veće gustoće od vode. Flotacija se koristi kao alternativna metoda drugim separacijskim postupcima: sedimentaciji, separaciji centrifugama, filtraciji i slično, od kojih je često ili efikasnija ili ekonomski prihvatljivija.

Nakon primarnog bistrenja (taloženja) slijedi filtracija preko različitih filtracijskih materijala: kvarcni pijesak, antracit, lava, aktivni ugljen, koks, bentonit i dr. Kemijska oksidacija se provodi uz primjenu jakih oksidacijskih sredstava kao što su  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , klorni spojevi i dr. Kemijskom oksidacijom se djeluje dezinfekcijski na otpadnu vodu. Učinkovitost joj ovisi o količini suspendiranih tvari, količini i vrsti upotrijebljenog sredstva, vremenu kontakta, stupnju miješanja i hidrodinamičkim karakteristikama reaktora. Danas se koriste metode kloriranja, ozoniranja, UV-dezinfekcije i kloriranje ( $\text{NaOCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ) [3].



Slika 4. Osnovna shema tlačne flotacije [6]

Glavne pogonske veličine procesa flotacije :

- tlak zasićivanja sa zrakom (u tlačnoj posudi): 3-5 bara;
- vrijeme zadržavanja vode u tlačnoj posudi: 8 do 10 min;
- vrijeme zadržavanja vode u flotacijskome bazenu: 20 do 40 min;
- protočna brzina vode: 0,001 do 0,003 m/s kroz slobodnu površinu presjeka flotacijskoga separatora [6].

## 2.4 Kombinacija fizikalno-kemijskih i bioloških postupaka obrade

Danas su tehnologije obrade otpadnih voda visokorazvijene pa se, ako je potrebno, pročišćene otpadne vode mogu ponovno koristiti kao vode za piće. U većini slučajeva, tako visok stupanj obrade otpadnih voda nije potreban s gledišta zaštite voda, a niti opravdan s ekonomskog stanovišta jer zahtijeva velika investicijska i operativna ulaganja. Fizikalno-kemijski i biološki postupci obrade na svoj način doprinose uklanjanju teško razgradljivih organskih spojeva. Klasični biološki procesi obrade daju dobre rezultate ako se uzme u obzir niska cijena provedbe procesa i obrada velikih količina otpadne vode bilo da se radi o mješovitom ili specifičnom mikroorganizmu. Ostale fizikalno-kemijske tehnike pročišćavanja daju također dobre rezultate, ali je cijena reagensa visoka i nastaju velike količine otpadnog mulja, kojega je također potrebno na odgovarajući način obraditi i zbrinuti. Stoga kombinacija metoda daje najbolje rezultate i kao takva bi se trebala koristiti za obradu voda industrijskih i obrtničkih praonica. U napredne procese pročišćavanja otpadne vode ubrajaju se mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija te reverzna osmoza. Prolazak molekula otapala uslijed razlike tlakova kroz polupropusnu membranu naziva se osmoza, a tlak osmotski. Kada je tlak koji djeluje na otopinu u obrnutom smjeru veći od osmotskog, otapalo se istiskuje iz otopine i to se naziva reverzna osmoza. Kombinacija procesa koagulacije, adsorpcije i membranske filtracije ima veliki potencijal za dobivanje pročišćene vode visoke kakvoće i omogućuje uštede na koagulantima i adsorbensima. Tehnike koje imaju prednost u obradi otpadnih voda iz praonica sa svrhom dobivanja vode za ponovnu upotrebu su fizikalno-kemijske metode, npr. koagulacija, flokulacija, membranska filtracija, ozonizacija, oksidacija s Fentonovim reagensom, flotacija [3].

#### **2.4.1. Pročišćavanje otpadnih voda membranskim bioreaktorom**

Kod membranskih procesa dolazi do izdvajanja tvari uz pomoć selektivne propusnosti membrane, a učinak odvajanja temelji se na razlikama u koncentracijama, tlakovima ili električnoj napetosti. Za izradu membrana koriste se različiti materijali kao što su celulozni acetati i poliamidi, a pore mogu varirati od 0,0001  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$ . Membranski bioreaktor (MBR) je tehnologija koja pripada skupini separacijskih procesa s biološkom obradom s aktivnim muljem. Dobar je odabir za pročišćavanje otpadnih voda zbog (brojnih prednosti koje se odnose na stabilan proces nitrifikacije i denitrifikacije) velike koncentracije biomase aktivnog mulja u sustavu te zadržavanja aktivnih spororastućih mikroorganizama i izvanstaničnih polimernih tvari. Kakvoća izlaznog toka iz membranskog bioreaktora je vrlo stabilna, što je posljedica stacioniranih uvjeta membranskog bioreaktora i održavanja visoke reaktivnosti mikroorganizama. Uređaj se sastoji od jedinice za predobradu otpadne vode, biološkog dijela uređaja te dijela uređaja za membransku filtraciju. Biološki dio sastoji se od egalizacijskog bazena za ujednačavanje sastava, primarnog taložnika, fine mehaničke rešetke, biološkog dijela bazena s odjeljcima za aerobnu, anaerobnu i anoksičnu provedbu procesa nitrifikacije i denitrifikacije. Dio za membransku filtraciju sastoji se od bazena s uronjenom membranom za izdvajanje pročišćene vode, te pomoćnih sustava za doziranje sredstava za čišćenje i ispiranje membrane i sustava za izdvajanje viška aktivnog mulja.

Prednosti MBR tehnologije su:

- kompaktnost i mala tlocrtna veličina uređaja,
- lako vođenje uređaja zbog visoke automatiziranosti (mala ovisnost o ljudskom faktoru),
- mala količina viška mulja i zato manji troškovi,
- kvaliteta vode je konstantna neovisno o sastavu ulazne vode,
- troškovi vođenja uređaja su manji nego kod klasičnih bioloških uređaja,
- potpuno uklanjanje bakterija,



- mogućnost uporabe obrađene vode za potrebe zalijevanja ili kao tehnološke vode,
- nema emisije neugodnih mirisa i buke,
- zbog relativno male veličine uređaja moguća brza izgradnja,
- reducira količinu kemikalija za uklanjanje fosfora,
- uklanja i sporo razgradljivi BPK<sub>s</sub>,
- nema rizika gubitka biomase,
- fleksibilan na maksimalne i minimalne dotoke unutar zadanih parametara,
- nije potrebna stalna posada,
- MBR uređaji spadaju u tzv. zelenu tehnologiju (green technology),
- mogućnosti izvedbe uređaja podzemno ili nadzemno s arhitektonskim rješenjima radi uklapanja u okoliš,
- MBR uređaji omogućuju potpuno upravljanje otpadnim vodama (Total Waste Water Management).

Prema pokretačkoj sili koja uzrokuje protok očišćenog toka (permeata) kroz membranu razlikuju se više tipova membranskih separacijskih procesa. Prema gradijentu tlakova: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF), reverzna osmoza (RO), plinska membranska separacija (GS), parna membranska separacija (VP) i pervaporacija (PV). Osnovna razlika između postupaka je vrsta upotrijebljenih membrana (veličina pora) i tlak koji je potrebno primijeniti za razdvajanje komponenata u sustavu. Veličina pora se smanjuje od mikrofiltracije do reverzne osmoze, a radni tlak se povećava. Primjenom tlaka višeg od osmotskog na kapljevini, komponente kapljevine se protiskuju kroz membranu. Najbrže prolazi otapalo, a otopljene tvari puno sporije ili uopće ne prolaze. Osnovna komponenta u membranskoj tehnologiji (upotreba UF i RO) je polupropusna membrana koja selektivno propušta tvari, jednu komponentu u većoj mjeri nego drugu zbog fizikalnih i/ili kemijskih svojstava membrane i komponenata koje se obrađuju. Stupanj pročišćenja ekonomičnost, kapacitet i namjena postrojenja ovise o kvaliteti i vrsti membrane te radnom tlaku, omogućene su uštede na koagulantima i adsorbensima [3].

#### **2.4.2. Reverzna osmoza (RO) kao univerzalna tehnika za separaciju**

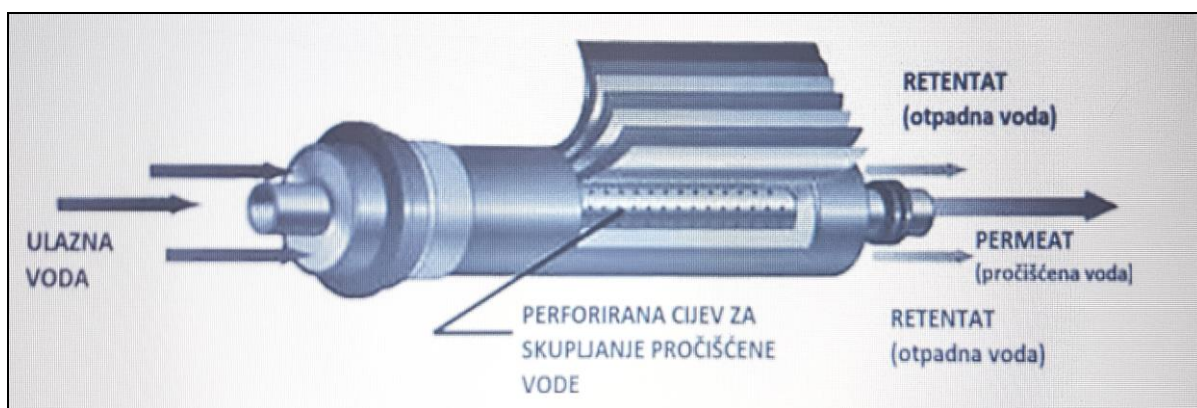
Prolazak molekula otapala kroz polupropusnu membranu naziva se osmoza, a tlak koji se tada povećava naziva se osmotski tlak. Kada je tlak koji djeluje na otopinu u obrnutom smjeru veći od osmotskog, otapalo se istiskuje iz otopine i to se naziva reverzna osmoza. Karakteristično za ovaj proces je da se strujanje obavlja paralelno s membranom, a ne okomito na nju. Permeat, ili dobivena pročišćena voda, prolazi kroz membranske elemente, dok otopljene krute tvari, čestice i organske tvari ne mogu proći kroz membranu već se odvoje u odvod kao retentat ili otpadna voda. Voda se doprema višestupanjskom crpkom do spiralno namotanih membranskih elemenata gdje se prisustvo različitih soli uklanja izdvajanjem u dva toka. Proces se odvija izotermno, temperatura može biti sobna ili čak i niža.

Pri odvijanju procesa nema nikakvih faznih promjena, proces je kontinuiran i sam ne troši nikakve pomoćne sirovine. Postiže se izvanredna selektivnost za pojedina otapala (voda) u odnosu na bilo koju otopljenu tvar (s malim brojem izuzetaka). Posljednjih godina cijena postrojenja i membrana se dosta brzo smanjuje, kvaliteta i trajnost postrojenja, a naročito membrana rastu. Izgradnja je modularna, pa je ekonomičnost procesa ista u širokim granicama, proširivanje postrojenja je jednostavno. RO je započeta s osnovnom namjenom da se pomoću ovog procesa vrši desalinizacija morske i drugih slanih voda.

U novije vrijeme upotreba ovog procesa proširena je na separaciju niza organskih i anorganskih tvari iz vode, posebno za pročišćavanje otpadnih voda, na koncentriranje pojedinih tvari iz vodene otopine (lijekovi, proizvodi za osobnu njegu, voćni sokovi) i na razdvajanje pojedinih otopljenih tvari jednih od drugih. Membranski separacijski procesi, posebno RO kao univerzalna tehnika za separaciju, funkcioniranje i koncentriranje organskih i anorganskih tvari, dobivaju sve veće značenje i nalaze široku primjenu u tehnologiji pročišćavanja voda.

Nagloj ekspanziji procesa reverzne osmoze posebno su doprinijele sljedeće značajke:

- nova tehnologija omogućava da se RO uklanja iz vode i više od 99 % prisutnih soli,
- membranski elementi su molekularna sita koja stvaraju fizičku barijeru prolazu otopljenih soli, teških metala, klora, kamenca, virusa, bakterija, gljivica i dr., a da bi voda mogla proći kroz te fine otvore potrebno je primjeniti visoki tlak (veći od 10 bara), koji se postiže upotrebom višestupanjske crpke. Zbog ovako izuzetno finog oblika filtracije neposredno prije ulaska sirove vode u sustav reverzne osmoze, prethodno je neophodno napraviti kvalitetnu predobradu. Predobrada je od velike važnosti za dugoročno učinkovit rad uređaja i stabilnost kvalitete proizvedene vode [3].



Slika 5. Shematski prikaz procesa pročišćavanja vode reverznom osmozom – membrana u obliku spiralnog namotaja [5]

### 3. OTPADNE VODE TEKSTILNE INDUSTRIJE

Tekstilna industrija nalazi se na prvom mjestu u svijetu prema količini otpadnih voda. Tekstilno oplemenjivanje troši najveće količine vode i smatra se jednim od najvećih zagađivača. Smanjenje potrošnje vode u oplemenjivanju tekstila nastoji se postići u prvom redu konstrukcijskim rješenjima aparata za oplemenjivanje, tj. smanjenjem omjera kupelji i regeneracijom otpadne vode.

Zbog zadovoljenja ekonomskih i ekoloških zahtjeva, razvoj strojeva za oplemenjivanje tekstila usmjeren je na primjenu automatizacije, odnosno realizaciju računalno vođenih procesa. Zagađenje vode u tekstilnoj industriji prvenstveno je uzrokovano nečistoćama koje se kod oplemenjivanja tekstila izdvajaju iz tekstila i kemijskim sredstvima koja se upotrebljavaju u tehnološkim postupcima nakon oplemenjivanja i ispiranja. Karakterizacija otpadnih voda provodi se kemijskom analizom i na temelju te analize može se zaključiti da li je voda pogodna za životnu i tehničku upotrebu te je moguće odrediti optimalan postupak pročišćavanja [5].

Industrija oplemenjivanja tekstila (odškobljavanje tekstila, iskuhavanje, bijeljenje, bojadisanjenje, tisak i dr.) ubraja se među najveće potrošače i onečišćivače vode. Zagađenje vode u tekstilnoj industriji prvenstveno je uzrokovano nečistoćama koje se kod oplemenjivanja tekstila izdvajaju iz tekstilija i kemijskim sredstvima koja se upotrebljavaju u tehnološkim postupcima te se nakon oplemenjivanja i ispiranja ispuštaju kao otpadne vode. Zagađenje voda u oplemenjivanju tekstila znatno varira ovisno o fazi oplemenjivanja i materijalu koji se obrađuje. Otpadne vode bojadisaona npr. sadrže bojila različitih kemijskih struktura, ali i mnoge druge spojeve: dispergatore, egalizatore, keriere, elektrolit, kiseline, alkalije, teške metale i dr. Sadržani u tekstilnim materijalima, vodi, zraku i dr. ti spojevi i njihovi razgradni produkti mogu štetno djelovati na tehnološke procese, ali i na zdravlje ljudi. U cilju osiguravanja humanoekološke pouzdanosti kvalitete kemijskih proizvoda, a time i čistoće otpadnih voda, zakonskim odredbama ograničena je upotreba toksičnih bojila, bojila čiji su razgradni produkti kancerogeni i drugih kemikalija koje se koriste u tekstilnom oplemenjivanju. Osim toga propisani su parametri koje moraju zadovoljavati otpadne vode nakon procesa pročišćavanja i recikliranja (ponovne upotrebe u tehnološkom procesu) ili ispuštanja u vodotokove. Sve stroži zahtjevi na bojila postavljeni obzirom na postojanost na svjetlo, pranje, kemijsko čišćenje tj. na jačinu veze s kemijskim supstratom rezultirali su pozitivnim utjecajem na smanjenje bojila u otpadnim vodama nakon procesa bojadisanja i ispiranja [7].

### 3.1. Analiza vode

Analiza zagađenja vode obuhvaća fizička, kemijska, biološka, mikrobiološka, toksikološka, radiološka i druga ispitivanja na temelju kojih se može zaključiti je li voda pogodna za upotrebu (tab. 2). Od fizičkih svojstava određuju se temperatura, boja, mutnoća, gustoća i druge osobine, a kemijska analiza daje podatke o sadržaju anorganskih i organskih spojeva u vodi. Glavni pokazatelji karakteristika otpadnih voda su BPK<sub>5</sub> (biokemijska potrošnja kisika), KPK (kemijska potrošnja kisika), TOC (ukupan organski ugljik), AOX (apsorbirani organski halogenidi), sadržaj teških metala, pH i dr.

Tablica 2. Najčešći parametri analize otpadnih voda tekstilne industrije [3]

Parametar analize	Norma	Jedinice	Granične vrijednosti za industriju oplemenjivanja tekstila
Izgled / boja	HRN EN ISO 7887:2001		bistra / bez boje
Temperatura	Standardne metode	°C	30
Vodljivost	HRN EN 27888	mS/cm	Nije propisano normom
pH vrijednost	HRN ISO 10523:1998		6,5 – 9,0
Isparni ostatak	HRN ISO 3696	mg/l	
Ukupni fosfor	HACH metoda 8190	mg/l P	1,0
KPK	HRN ISO 6060:2003	mg O <sub>2</sub> / l	200
BPK <sub>5</sub>	HRN EN 1899-2:2004	mg O <sub>2</sub> / l	30
TOC	HRN ISO 8245	mg C / l	60
AOX	HRN EN 1485:2002	mg Cl / l	0,5

Pravilnim vođenjem procesa oplemenjivanja te pravilnim odabirom procesa pročišćavanja voda osigurava se kvaliteta gotovih tekstilnih proizvoda i kvaliteta vode koja se ispušta u recipijente što je cilj moderne tekstilne

industrije. Voda se mora upotrebljavati racionalno i ekonomično. Svaki korisnik vode dužan je upotrebljavati vodu na način i u opsegu kojima se voda čuva od rasipanja i štetnih promjena svojstva (kakvoće) i ne onemogućuje zakonsko pravo uporabe vode drugim osobama. Uredbom o klasifikaciji voda utvrđuju se vrste voda koje odgovaraju uvjetima kakvoće voda u smislu njihove opće ekološke funkcije, kao i uvjetima uporabe vode za određene namjene [5].

#### **4. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA BOJADISAONA**

Otpadne vode industrije proizvodnje bojila i tekstilne industrije specifičan su problem onečišćenja okoliša, ne samo zbog toga što sadrže različite toksične spojeve, nego i zbog činjenice da prisutno obojenje može imati negativne posljedice na cjelokupan biljni i životinjski svijet ako se ne ukloni prije ispuštanja u prirodne prijamnike. Naime, obojenje može apsorbirati, pa čak i reflektirati Sunčevu svjetlost, te na taj način spriječiti rast mikroorganizama u vodi, što pak negativno utječe na hranidbeni lanac flore i faune. Procijenjeno je da se oko 12 % proizvedenih bojila gubi u otpadnim vodama tijekom procesa proizvodnje i primjene [11]. Reaktivna bojila karakterizira visoka topljivost i sklonost hidrolizi pa ona zaostaju u otpadnim vodama proizvodnje nakon izolacije produkata, ali i u otpadnim vodama nakon procesa bojadisanja, uzrokujući visoko opterećenje, što za posljedicu ima povećanje troškova zbrinjavanja otpadnih voda. Također, za otpadne vode reaktivnih bojila karakteristična je prisutnost organskih halogenida. Obojene otpadne vode stoga je nužno prije ispuštanja u okoliš obraditi nekom od danas raspoloživih metoda obrade. U posljednjih desetak godina sve se češće primjenjuju napredni oksidacijski procesi (engl. Advanced Oxidation Processes – AOP) kao alternativa klasičnim kemijskim, biološkim i fizikalnim procesima obrade otpadnih voda. Glavna prednost tih procesa, u usporedbi s ostalim spomenutim procesima je brza i djelotvorna razgradnja organskih

onečišćivala, u idealnome slučaju do vode i ugljičnog dioksida uz nastajanje gotovo zanemarivih količina sekundarnog otpada. Navedeni se procesi definiraju kao procesi u kojima pod utjecajem kemijske, električne ili energije zračenja nastaju vrlo reaktivne čestice, hidroksilni radikali i to u količini dovoljnoj da oksidiraju većinu kompleksnih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature [7].

Ovisno o načinu stvaranja hidroksilnih radikala, napredni oksidacijski procesi mogu se podijeliti na kemijske, fotokemijske, fotokatalitičke, mehaničke i električne procese. U kemijske procese ubrajaju se procesi koji uključuju upotrebu ozona i/ili vodikovog peroksida, pa čak i uz prisutnost nekih katalizatora (Fentonov proces). Kod fotokemijskih i fotokatalitičkih procesa hidroksilni radikali nastaju pod utjecajem UV zračenja uz prisutnost oksidansa (vodikov peroksid i/ili ozon) ili katalizatora ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ). U posljednje vrijeme sve se više istražuje upotreba alternativnih oksidansa u naprednim oksidacijskim procesima. Jedan od takvih oksidansa je peroksodisulfat ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) čiji standardni elektrodni potencijal iznosi 2,05 V. Dodatkom peroksodisulfata može se unaprijediti djelotvornost UV procesa, pri čemu se prisutno organsko onečišćivalo osim direktnom fotolizom razgrađuje i nastalim sulfatnim radikalima ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ). Reakcije peroksodisulfata su spore na sobnoj temperaturi, pa se proces može ubrzati zagrijavanjem ili zračenjem, što ubrzava razgradnju  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  do  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  radikala. Također, slično kao kod procesa Fentonovog tipa temeljenom na radikalskom mehanizmu razgradnje, dodatkom iona prijelaznih metala, odnosno željezovih soli kao aktivatora peroksodisulfata dolazi do stvaranja sulfatnih radikala. Sulfatni radikali  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  snažni su oksidansi visokog oksidacijskog potencijala (2,6 V) zbog čega mogu razgraditi brojna organska onečišćivala prisutna u vodi. Uz sulfatne radikale u sustavu nastaju i hidroksilni radikali koji doprinose ukupnoj djelotvornosti procesa razgradnje.

Obzirom na heterogenost otpadnih voda bojadisaona najbolji učinci pročišćavanja postižu se kombiniranjem metoda. Pročišćavanjem otpadnih

voda u fazama tj. kombiniranjem različitih metoda može se postići zadovoljavajući stupanj pročišćavanja uz optimirane troškove pročišćavanja i održavanja sustava [8].

Tablica 3. Prednosti i nedostaci nekih od metoda za pročišćavanje otpadnih voda bojadisaonica [3]

<b>Metoda</b>	<b>Prednosti</b>	<b>Nedostaci</b>
Fenton reagens	Dobro obezbojavanje topljivih i netopljivih bojila	Stvaranje velike količine taloga
Ozoniranje	Primjena u plinovitom stanju, neovisno o volumenu	Kratko vrijeme poluraspada ozona
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , elektrokemijska razgradnja	Nema taloga, razgradni produkti nisu toksični	Stvaranje nusprodukata, visoka cijena
Aktivni ugljen	Dobro uklanjanje svih vrsta bojila	Visoka cijena
Usitnjeno drvo	Veliki apsorpcijski kapacitet	Dugo vrijeme
Silika gel	Učinkovit za uklanjanje baznih bojila	Popratne reakcije onemogućavaju komercijalnu primjenu
Filtracija kroz membrane	Uklanjanje svih vrsta bojila	Stvaranje velike količine taloga
Ionska izmjena	Regeneracija - nema gubitka adsorbensa	Neučinkovito za sve vrste bojila
Iradijacija	Učinkovita oksidacija u laboratorijskim uvjetima	Zahtijeva veliku količinu otopljenog kisika
Koagulacija/flokulacija	Ekonomska opravdanost	Stvaranje taloga



#### **4.1 Pročišćavanje otpadnih voda Fenton reagensom**

Pročišćavanje otpadnih voda Fenton reagensom temelji se na kemijskom procesu katalitičke razgradnje. Reakcijom vodikovog peroksida i željezo(II) sulfata u kiselom mediju (pH 3) dolazi do oslobađanja hidroksi radikala koji učinkovito oksidira većinu organskih spojeva.

Procesni parametri: pH, temperatura, trajanje, omjer Fentonovog reagensa (koncentracija Fe soli i oksidansa), prisustvo anorganskih aniona, scavengera.

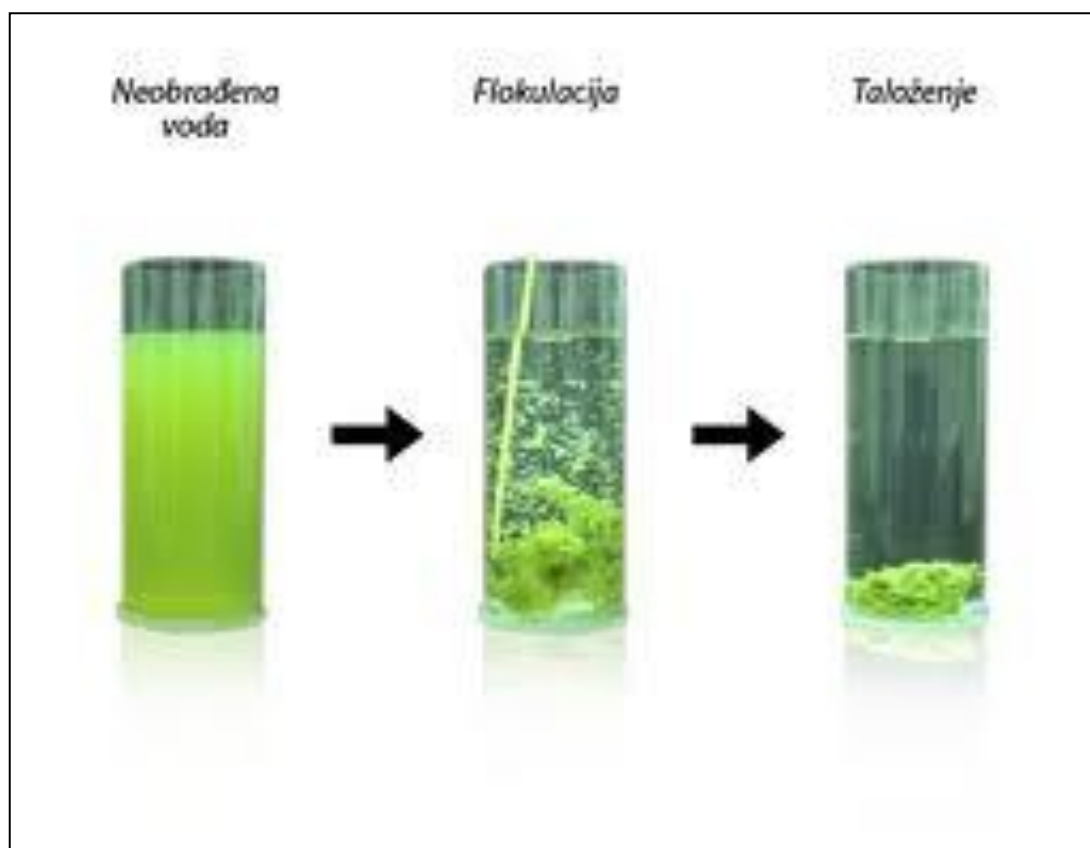
Brzina reakcije Fentonovim reagensom povećava se s porastom temperature od sobne do 50 °C, a zatim se pri još većim temperaturama naglo usporava. Razlog tome jest termički raspad vodikovog peroksida na kisik i vodu. U praktičnoj primjeni Fentonov se proces vodi na temperaturi između 20 i 40 °C.

Prednosti ove metode su dobro obezbojavanje topivih i netopivih bojila. Međutim nedostatak je stvaranje velike količine taloga moguća toksičnost razgradnih bezbojnih spojeva [8].

#### **4.2 Pročišćavanje otpadnih voda koagulacijom i flokulacijom**

Koagulacija je proces prevođenja koloidnih suspenzija u topive ili slabo topive produkte koji se mogu odvojiti filtracijom. Najučinkovitiji način koagulacije je povećanje količine elektrolita u otopini. Ako se u koloidnu suspenziju doda odgovarajući ionski spoj, u blizini svake čestice povećava se koncentracija suprotno nabijenih iona. Posljedica dodatka - potencijala, približavanja elektrolita je sabijanje sloja suprotno nabijenih iona tj. smanjenje čestica, njihova agregacija, koagulacija i taloženje. Ubrzavanje procesa koagulacije i taloženja može se povećati dodatkom flokulanata – katalizatora koagulacije. Učinkovitost koagulacije je u korelaciji s nabojem koagulanata i flokulanta.

Što je njihov naboj veći to je koagulacija bolja. U praksi se najčešće koriste kombinacije anionskog polielektrolita kao koagulant i potencijal čestica bojila i kationskog kao flokulanta. Pri tome anionski koagulant snižava omogućava stvaranje flokula, a kationski flokulant djeluje kao katalizator jer realizira brzo vezanje flokula u čvrstu grudicu. Njihovo doziranje se uvijek mora optimizirati za konkretne uvjete. Da bi došlo do učinkovitog obezbojavanja koagulant često treba predozirati pri čemu dolazi do opasnosti da suvišak polielektrolita dođe u vodu koja će se reciklirati. Ovaj problem uspješno se rješava se filtracijom kroz aktivni ugljen [1].



Slika 6. Dodavanje flokulanata vodi [6]

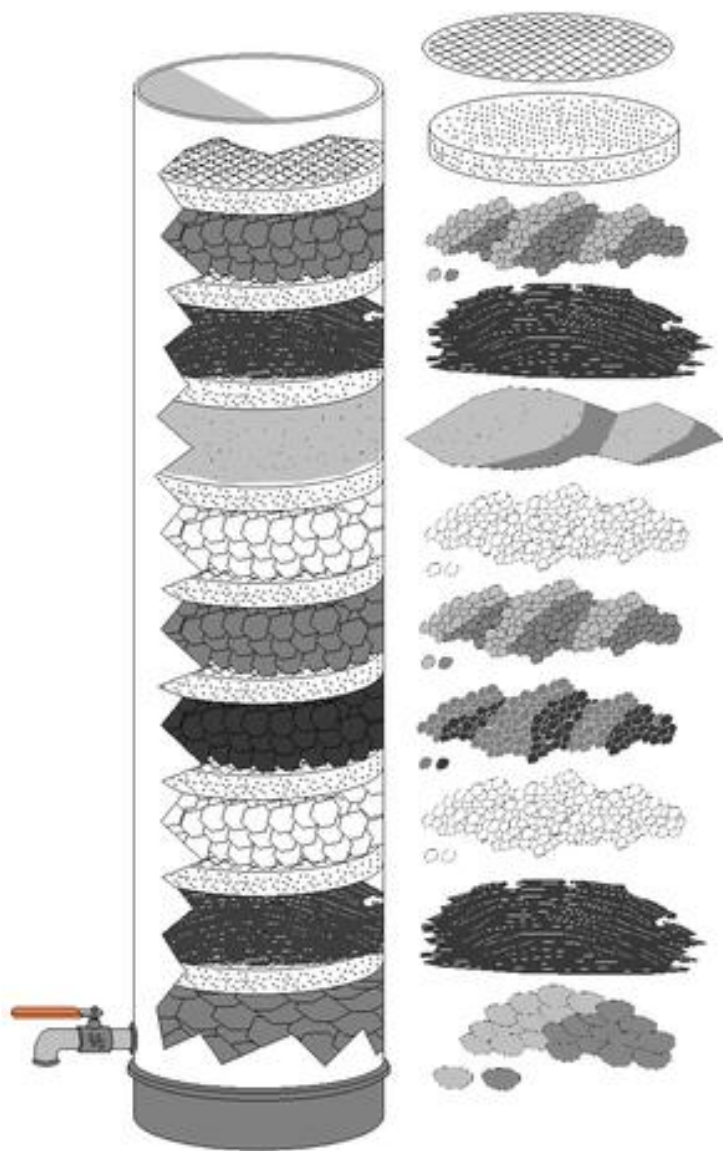
### 4.3 Pročišćavanje otpadnih voda aktivnim ugljenom

Aktivni ugljen je najučinkovitiji adsorbens za pročišćavanje otpadnih voda. Međutim, zbog visoke cijene koštanja i regeneracije koristi se kao završna faza u procesu pročišćavanja. Aktivni ugljen za komercijalnu primjenu ima specifičnu površinu od 500 do 1500 m<sup>2</sup> /g, a m do 4 mm. Obzirom na usitnjenost na tržištu se nalazi prah od veličine zrna 1. Općenito, aktivni ugljen ima sljedeća djelovanja:

Fizičko djelovanje – aktivni ugljen se može koristiti kao filter za eliminaciju suspendiranih<sup>o</sup> tvari u vodi. Adsorptivno djelovanje – na aktivni ugljen Van der Waalsovima silama ili kemisorpcijom adsorbira se većina onečišćenja otopljenih u vodi, a učinkovitost ovisi o granulaciji.

Biološko djelovanje – aktivni ugljen u granulama (zrnu) može poslužiti i kao sredina za razvoj mikroorganizama pogodnih za biodegradaciju nekih onečišćenja.

Katalitičko djelovanje – aktivni ugljen u granulama (GAC) može se koristiti za uklanjanje klora iz previše klorirane vode pri čemu ne dolazi do adsorpcije klora na ugljen nego do redukcije klora i stvaranja kloridne kiseline [7].



Slika 7. Filtracija aktivnog ugljena [9]

Filtracija aktivnim ugljenom se često koristi za pročišćavanje vode (npr. za uklanjanje klora iz pitke vode). U ovom primjeru je prikazan mješoviti pješčani procjeđivač vode, gdje je sloj aktivnog ugljena četvrti odozdo [9].

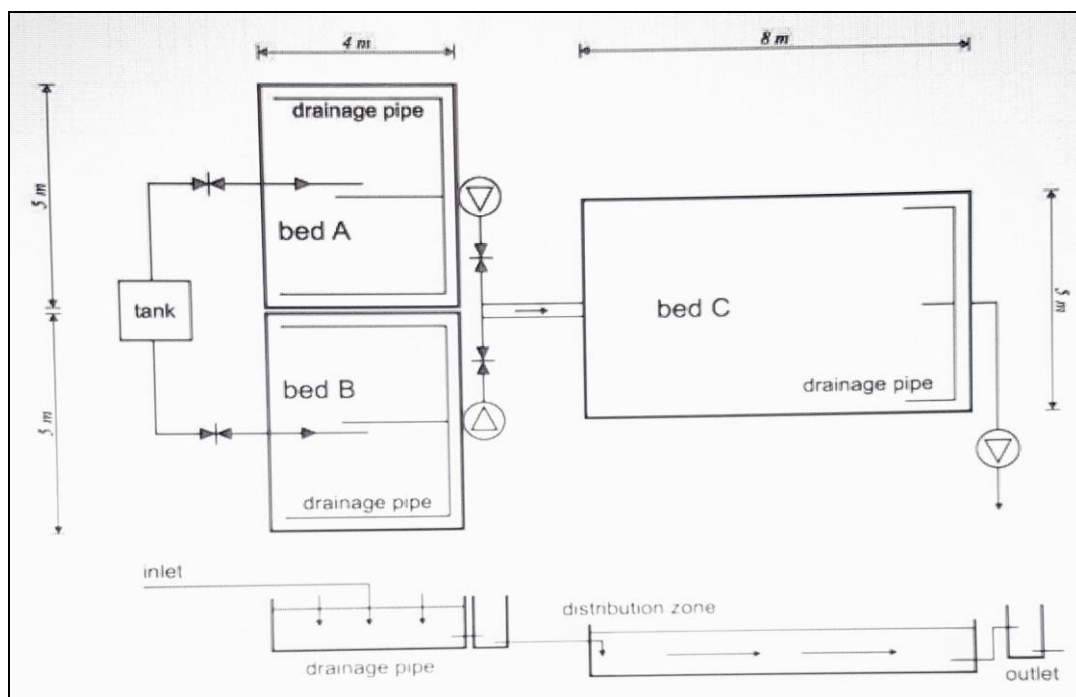
#### **4.4. Pročišćavanje otpadnih voda biološkim Wetland sustavom**

Wetland (eng. Constructed Wetland, CW) ili umjetna močvara je biološki sustav pročišćavanja otpadnih voda u kojem se nastoje oponašati procesi koji se događaju u prirodi. Ovakvim pročišćavanjem može se postići vrlo visok stupanj pročišćavanja otpadnih voda osobito ako se kombinira nekoliko bioloških elementa koji djeluju sinergijski.

Radi se o ekonomičnoj obradi otpadnih voda uz značajno snižavanje koncentracije suspendiranih krutih čestica, KPK i BPK<sub>5</sub> vrijednosti, koncentracije dušika, fosfora te koliformnih bakterija čak do 98 %. Jednostavnost primjene i modularnost, sustav biljnih laguna čini prikladnim za nerazvijena i ruralna područja, male industrijske pogone, farme, male zajednice, odnosno kućanstva i druga mjesta gdje drugi načini pročišćavanja nisu isplativi. Zahtijevaju malu količinu energije i radne snage. Pročišćavanje otpadnih voda pomoću sustava biljnih laguna, odnosno Wetland sustava alternativan je postupak i najčešće se koristi kao posljednja faza pročišćavanja. Nakon pada protoka otpadne vode, na izgrađenom području, dolazi do taloženja suspendiranih čestica koje se smještaju na dnu Wetland sustava i nastaje muljevito tlo koje sadržava velike količine mikroorganizama (kao u bazenu za taloženje). Ovim procesom talože se teški metali, fosfati, pesticidi koji služe kao hrana mikroorganizmima. Netopljivi i biljkama nedostupni fosfati vežu se sa česticama tla i dolazi do precipitacije iz sustava u obliku sedimenta. Velike količine raspadajuće organske tvari (15-20 %) opskrbljuju sustav nabijenim česticama koje privlače i vežu na tlo organske molekule i tako ih uklanja iz vode. Neke od biljaka akumuliraju i teške metale iz otpadnih voda. Najčešće su to vodeni peršin, vodena leća, šaš, lopoč, a rogoz i trstika pomažu u raspadu organskih nečistoća.

Općenito, mehanizimi do kojih dolazi kod pročišćavanja metodom biosorpcije podrazumijevaju kemijske procese (ionsku izmjenu, kelatizaciju, oksidaciju/redukciju i dr.), fizikalnu adsorpciju i mikroprecipitaciju. Obzirom na

navedene mehanizme biosorpcijom se postiže dobro pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije u smislu uklanjanja metalnih iona, soli, tenzida, disociranog bojila i sl. Međutim, kod tako pročišćenih voda može doći do dodatnog opterećenja organskom materijom zbog čega se te vode ne koriste ponovo u tehnološkim procesima. Na primjeru je prikazan CW sustav konstruiran za pročišćavanje otpadnih voda bojadisaone tekstilne tvornice. Pilot sustav se sastoji od tri bazena prikazanih na shemi (slika 8).



Slika 8. Shematski prikaz CW sustava [5]

Medij za pročišćavanje sastoji se od šljunka i pijeska, kako slijedi: bazen B: fini pijesak, veličina zrna 1/4 mm; pijesak, veličine zrna 4/8 mm; Omjer: 50%: 50%; bazen C: fini pijesak, veličina zrna 1/4 mm; 8/16 mm šljunak, veličina zrna 32/64 mm; Omjer: 42%: 42%: 16%. U bazene je zasađena *Phragmites australis* 5 sadnica m<sup>-2</sup> te je propuštana otpadna voda tekstilne tvornice uz protok 1 l/min.

CW sustav optimiran je u laboratorijskim uvjetima kombiniranjem različitih materijala: šljunka, piljevine, usitnjene kore drveća. Učinak pročišćavanja ovisi

o sastavu otpadnih voda. Pročišćavanjem otpadnih obojenih voda biosorpcijom potvrđeno je da se korištenjem isključivo šljunka dobivaju nezadovoljavajući rezultati (smanjenje koncentracije bojila za manje od 50 % i vodljivosti za 7%). Korištenjem adsorbenata veće specifične površine kao što su piljevina i kora postiže se bolji učinak pročišćavanja (uklanjanje bojila i elektrolita), ali može doći do neželjenog žućkasto-smeđeg obojenja pročišćene vode. Pročišćavanje otpadnih voda Wetland sustavom ima sve veću primjenu u Republici Hrvatskoj.

Prednosti Wetland sustava su:

- pročišćavanje, recikliranje i ponovna upotreba na licu mjesta,
- financijska opravdanost (mala početna ulaganja, niska potrošnja energije, manja potreba za radnom snagom),
- mogućnost pripreme, konstrukcije i izgradnje ovisno o karakteristikama otpadnih voda,
- inovativni pristup pročišćavanju otpadnih voda tekstilne industrije,
- stupanj čišćenja zadovoljava granične vrijednosti za ispuštanje u okoliš,
- uklapa se u prirodu (sadnja gredica u raznim oblicima).

Nedostaci sustava su:

- obojenost vode i
- potrebna predobrada sirovina zbog eventualno prisutnog formaldehida.

Potvrđeno je da se za ispuštanje pročišćene vode u vodotokove ili korištenje u poljoprivredne svrhe prednost daje biološkoj metodi pročišćavanja Wetland sustavom. Primjenom Wetland sustava dobiva se voda čija je čistoća u granicama normom propisanih vrijednosti [10].

## 5. ZAKLJUČAK

Nakon dugogodišnjeg izbjegavanja ekoloških problema u industriji pa tako i u tekstilnoj industriji, sve se više pažnje posvećuje zaštiti okoliša i zaštiti na radu. To se osobito odnosi na zaštitu onečišćenja voda jer se najveći dio nečistoća iz urbaniziranih sredina kanalizacijom ispušta u rijeke i mora. Različitim tehničkim i tehnološkim rješenjima postignuti su značajni napreci u industriji sa ekonomskog i ekološkog aspekta. Zakonskim odredbama i normama ograničena je upotreba toksičnih kemikalija u oplemenjivanju tekstila. Time je osigurana kvaliteta gotovih tekstilnih proizvoda ali i kvaliteta vode koja se ispušta u rijeke, jezera i mora. Praćenjem kvalitete vode koja će se ponovno koristiti u tehnološkim procesima, izbjegavanjem toksičnih i teško biorazgradivih spojeva, pravilnim vođenjem procesa oplemenjivanja te pravilnim odabirom procesa pročišćavanja voda može se postići vrlo visoki stupanja pročišćavanja s ekološkog aspekta, a recirkulacijom vode ostvaruju se i odgovarajući financijski učinci. Izbor metode pročišćavanja otpadnih voda mora se temeljiti na propisanoj kvaliteti vode ovisno o mjestu ispusta ili mogućem ponovnom korištenju. U radu je opisano i uspoređeno nekoliko različitih pročišćavanja otpadnih voda tekstilne industrije te je potvrđeno da se najbolji rezultati pročišćavanja dobivaju kombiniranjem više metoda.



## CONCLUSION

After years of avoiding environmental problems in the industry and in the textile industry, more and more attention is paid to environmental protection and occupational safety. This particularly applies to the protection of water pollution because most of the impurities from urbanized areas are discharged into the river and the sea by sewerage. Various technical and technological solutions have made significant contributions to the industry from an economic and ecological point of view. Legislative provisions and norms limit the use of toxic chemicals in textile refining. This ensures the quality of finished textile products as well as the quality of water that is released into rivers, lakes and seas. By monitoring the quality of water that will be re-used in technological processes, by avoiding toxic and difficult biodegradable compounds, proper management of the breeding process and the proper selection of the water purification process can result in a very high purification of the ecological aspect and water recirculation will also have the appropriate financial effects. The choice of wastewater treatment method must be based on the prescribed water quality depending on the site of discharge or possible reuse. Several different wastewater treatments of the textile industry have been described and compared, and it is confirmed that the best purification results are obtained by combining several methods.

## 6. LITERATURA

[1] Alexandria Engineering Journal, Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment, Volume 53, Issue 3, September 2014, 717-722

[2] IPS Konzalting, SBR tehnologija, <http://www.ips-konzalting.hr/index.php/hr/usluge-menu-hr/prociscavanje-voda-menu-hr?id=138:sbr-tehnologija&catid=14>, pristupljeno 20.06.2017.

[3] Osterman-Parac, Đ; Sutlović, A; Đurašević, Vedran. Pročišćavanje otpadnih voda bojadisaone fizikalno-kemijskom metodom i biosorpcijom: mogućnost recikliranja vode, Tekstil, 59 (2010) ,7; 307-315.

[4] Grundfos, Primarna obrada, <http://hr.grundfos.com/industries-solutions/applications/primary-treatment.html>, pristupljeno 20.06.2017.

[5] Višić K. i sur.: Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi 118, Tekstil 64 (3-4) 109-121

[6] prof. dr. sc. Z. Prelec, Inženjerstvo zaštite okoliša (Otpadne vode), pristupljeno 21.06.2017.

[7] Peternel, I.; Biošić, D.; Papić, S.; Koprivanac, N.; Lončarić Božić, A. Fotokatalitička razgradnja bojila u vodenoj otopini, Tekstil, 58 (2010), 9; 433-442

[8] ] Papić, S.; Koprivanac, N.; Vujević, D., Fentonov i UV/Fentonov proces za mineralizaciju tenzida u vodi, Tekstil, 55 (2006) ; 599-605.

[9] Wikipedia, Filtracija aktivnim ugljenom, [https://hr.wikipedia.org/wiki/Filtracija\\_aktivnim\\_ugljenom](https://hr.wikipedia.org/wiki/Filtracija_aktivnim_ugljenom), pristupljeno 25.06.2017.

[10] Parac-Osterman Đ., Đurašević V., (2005), Biological Treatment Of Coloured Waste Water Using Wetland System, Proceedings of 5th International Istanbul Textile Conference, Istanbul, CD, ISBN 978-1-56670-526-4

[11] Peternel I. i sur.: Peroksodisulfatne soli kao novo fotooksidacijsko sredstvo za obradu obojenih otpadnih voda, Tekstil 61 (1-6), (2012.) 107-115

## 7. PRILOZI

### 7.1 Popis simbola

COD ili KPK	kemijska potražnja kisika
GAC	granulirani aktivni ugljen
SBR	sekvencionalni šržni reaktor
TSS	ukupno suspendirane čestice
MBR	membranski bioreaktor
BPK <sub>5</sub>	biološka potražnja kisika
MF	mikrofiltracija
UF	ultrafiltracija
NF	nanofiltracija
RO	reverzna osmoza
GS	plinska membranska filtracija
VP	parna membranska separacija
PV	pervaporacija
TOC	ukupan organski ugljik
AOX	apsorbirani organski halogenidi
HACH	tvrtka za analizu kvalitete vode
AOP	napredni oksidacijski procesi
CW	umjetna močvara

## 7.2 Popis slika

Slika 1. Ciklus obrade sekvencionalnog šaržnog reaktora [2] .....	3
Slika 2. Uređaj za biološko pročišćavanje otpadnih voda [3] .....	7
Slika 3. Shema procesa biološke obrade s aktivnim muljem [6] .....	10
Slika 4. Osnovna shema tlačne flotacije [6] .....	12
Slika 5. Shematski prikaz procesa pročišćavanja vode reverznom osmozom – membrana u obliku spiralnog namotaja [5] .....	17
Slika 6. Dodavanje flokuanata vodi [6] .....	24
Slika 7. Filtracija aktivnog ugljena [9] .....	26
Slika 8. Shematski prikaz CW sustava [5] .....	28

## 7. 3 Popis tablica

Tablica 1. Metode pročišćavanja otpadnih voda [3] .....	4
Tablica 2. Najčešći parametri analize otpadnih voda tekstilne industrije [3] .....	19
Tablica 3. Prednosti i nedostaci nekih od metoda za pročišćavanje otpadnih voda bojadisaonica [3] .....	22